

# **PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE PARTICULARLY FOR NONPOLAR SURFACE**

**Publication number:** JP2003055630 (A)

**Publication date:** 2003-02-26

**Inventor(s):** HUSEMANN MARC; ZOELLNER STEPHAN +

**Applicant(s):** TESA AG +

**Classification:**

- **International:** C09J7/02; C08F290/04; C08F293/00; C08F297/02; C08L53/00; C09J153/00; C09J7/02; C08F290/00; C08F293/00; C08F297/00; C08L53/00; C09J153/00; (IPC1-7): C09J153/00; C09J7/02

- **European:** C08F290/04; C08F293/00B; C08F297/02; C08L53/00; C09J153/00

**Application number:** JP20020172432 20020613

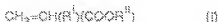
**Priority number(s):** DE20011029609 20010620

**Also published as:**

 EP1270699 (A2)  
 EP1270699 (A3)  
 US2003096111 (A1)  
 US6652963 (B2)  
 DE10129609 (A1)

**Abstract of JP 2003055630 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a pressure-sensitive adhesive excellent in bonding strength to a nonpolar surface. **SOLUTION:** This pressure-sensitive adhesive is based on a block copolymer having at least one unit consisting of three continuous polymer blocks selected alternately from the group consisting of polymer blocks P(A) and P(B) [wherein -P(A) stands for a block of a homopolymer or copolymer of acrylated macromer represented by the general formula (1): CH<sub>2</sub>=CH(R<sup>1</sup>)(COOR<sup>11</sup>), -P(B) stands for a block of a homopolymer or copolymer obtainable from a component (B) containing at least one kind of monomer B1, the polymer block P(B) exhibits a softening point of -80 to +20 deg.C, and the polymer block P(A) is not uniformly miscible with the polymer block P(B)].



~~~~~  
Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55630

(P2003-55630A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード<sup>+</sup> (参考)

C 0 9 J 153/00

C 0 9 J 153/00

7/02

7/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-172432 (P2002-172432)

(22) 出願日 平成14年6月13日 (2002.6.13)

(31) 優先権主張番号 1 0 1 2 9 6 0 9 . 6

(32) 優先日 平成13年6月20日 (2001.6.20)

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 50123/37

テサ・アクチエンゲゼルシャフト

ドイツ20253ハンブルク・クイツクボルン

シュトラッセ24

(72) 発明者 マルク・フゼマン

ドイツ・デー -22605ハンブルク・シュト

レーロウベーク48

(72) 発明者 シュテファン・ツエルナー

ドイツ・デー -22043ハンブルク・オステ

ルカンブ11

(74) 代理人 100060782

弁理士 小田島 平吉

(54) 【発明の名称】 特に非極性表面用の感圧接着剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 非極性表面に対する接着強度がすぐれた感圧接着剤の提供。

【解決手段】 本発明はブロック共重合体が基になった感圧接着剤に関し、ここで、前記ブロック共重合体は、3連続重合体ブロックで構成されている単位を少なくとも1単位有し、前記3連続重合体ブロックは、重合体ブロック P (A) と P (B) [ここで、- P (A) は、一般式



で表されるアクリレート化マクロマーのホモ重合体または共重合体ブロックを表し、- P (B) は、少なくとも1種の単量体 B 1 を含有する成分 B から入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロック P (B) が示す軟化温度は-80℃から+20℃であり、そして- 前記重合体ブロック P (A) は前記重合体ブロック P (B) と均一には混和しない] の群から交互に選択されたブロックである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブロック共重合体が基になった感圧接着剤であって、前記ブロック共重合体が3連続重合体ブロックで構成されている単位を少なくとも1単位有している前記3連続重合体ブロックが重合体ブロックP(A)とP(B)〔ここで、

— P(A)は、少なくとも1種の単量体A1を含有する成分Aから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、

— 前記少なくとも1種の単量体A1は、492g/モルから3000g/モル範囲の平均分子量 $M_n$ を有する一般式



(式中、 $R^1=H$ または $CH_3$ であり、そして $R^2$ は、置換されていないか或は置換されている炭素原子数が3を越える脂肪族の線状、分岐状もしくは環状飽和もしくは不飽和アルキル基である)で表されるアクリレート化マクロマーであり、

— P(B)は、少なくとも1種の単量体B1を含有する成分Bから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP(B)は—80℃から+20℃の軟化温度を示し、そして

— 前記重合体ブロックP(A)は前記重合体ブロックP(B)と均一には混和しない群から交互に選択されたブロックである接着剤。

【請求項2】 請求項1記載の感圧接着剤を接着剤が片面または両面に与えられている接着テープ、特に非極性表面に接着させるための接着テープで用いる使用であって、前記接着剤を好適には溶融状態で支持体の片面もしくは両面に膜として付着させる使用。

【請求項3】 請求項1記載の感圧接着剤の製造方法であって、前記ブロック共重合体をチオエステルもしくはトリチオカーボネート制御ラジカル重合で製造することを含んで成る方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ブロック共重合体〔このブロック共重合体は、少なくとも、中央の重合体ブロックP(A)とこの中央の重合体ブロックP(B)を取り囲む2つの重合体ブロックP(A)で構成されている単位P(A)—P(B)—P(A)または中央の重合体ブロックP(A)とこの中央の重合体ブロックP(B)を取り囲む2つの重合体ブロックP(B)で構成されている単位P(B)—P(A)—P(B)を含んで成る〕が基になった感圧接着剤、この接着剤の使用およびこれらの製造方法に関する。

【0002】本産業では、感圧接着剤を製造する時に無溶媒連続技術を用いて行うホットメルト方法(hot melt processes)の重要性が増大してきている。一般に、環境規制および費用の増大によってそのような接着剤を開発する方法の方向に向かっている。S

IS(スチレン-イソプレン-スチレン共重合体)系の他に、アクリル系重合体(acrylic polymers)を溶融状態で重合体膜として支持体材料に塗布することが益々行われるようになってきている。更に、特殊な用途では、気体を放出する度合が非常に低いことを特徴とする感圧接着テープが求められている。これは恐らくはホットメルト方法を用いることでのみ確保可能である、と言うのは、溶液を用いて塗布された通常の被膜は少量であっても必ず残存溶媒を含有するからである。

【0003】追加的に、非極性表面についてはアクリル系感圧接着剤が要求される度合が増大してきている。本産業では、プラスチックの方が通常の金属に比べて重量を軽くすることからプラスチックの使用が増大してきており、従って、そのような基質に接着結合(adhesive bonds)を形成させる度合が増大してきている。ポリアクリレートはエステル基を多数有することで相対的に極性があることから、同様な極性を有する樹脂を用いることでのみ接着強度(bond strength)を高くすることができる。そのような樹脂は極性のある表面、例えば銅などに対しては良好な接着強度を示すが、それらが非極性表面に対しては示す接着強度は劣ることから、多くの用途で不適当である。

【0004】米国特許第4,418,120A号にはロジンエステル樹脂を含んで成る架橋した感圧接着剤が記述されており、これはポリプロピレンに対して良好な接着強度を示す。しかしながら、そのような樹脂は不飽和性質を有することから、その接着剤が示す紫外線安定性は劣る。非極性表面に対する接着強度も同様に比較的低い。

【0005】米国特許第4,726,982A号には、インクおよび塗料に対する接着強度が高いことを特徴とする架橋した感圧接着剤が記述されている。アクリル酸エステルとN-ビニル-2-ピロリドンの共重合体を粘性付与剤、例えばポリ(メタアクリル酸イソボルニル)、ロジンとペンタエリスリトールのエステルおよび混合脂肪族/芳香族樹脂などと共にブレンドしている。この場合にもやはり非極性表面に対する接着強度を高くする目的で比較的極性のある樹脂が用いられている。しかしながら、その記述された大部分の粘性付与剤には不飽和化合物が入っており、このような不飽和化合物はホットメルト工程でゲル化を起こす可能性があり、更に、そのような不飽和化合物は接着後に紫外線下で老化または風化し、従って、そのような接着剤の特性は長い期間にわたって欠点になる。

【0006】EP 0 707 604 A1では、ポリエチレン/ブチレンのマクロマー(macromonomers)をアクリレートとの共重合で用いている。その結果としてガラス転移温度が低い相が生成することで接着剤が非極性表面の上を流れ、PEおよびPPに対

する高い接着強度が確保される。この記述された重合方法の1つの欠点は転化率が劣る点にある。更に、このような巨大単量体はランダムに共重合し、その結果としてドメイン (domains) が全く生成し得ない。そのようなドメインは、極性がほとんどない樹脂でも溶解し得る領域を与えるであろう。従って、そのような感圧接着テープを用いた時に非極性表面に対して達成される接着強度は相対的にほんの僅かである。

【0007】その上、記述されたポリアクリレートはこれをホットメルトとして加工するのは非常に困難である、と言うのは、残存する単量体の分率が低いと濃縮工程に否定的な影響が生じかつそれが感圧接着テープ内で移行すると長期の接着特性に悪影響が生じ得るからである。

【0008】それとは対照的に、スチレン-イソプレネ-スチレン (SIS) ブロック共重合体は、ホットメルト加工可能で非極性表面に対して高い接着強度を示す感圧接着剤用の弾性重合体として広く用いられている [製造方法: 米国特許第3, 468, 972A号、米国特許第3, 595, 941A号、感圧接着剤における使用: 米国特許第3, 239, 478A号、米国特許第3, 935, 338A号]。それらの有効な加工性は分子量を比較的低くかつ特定の形態を持たせることで達成されている [EP 0 451 920 B1]。そのような感圧接着剤は、中央のブロックが二重結合を多数含むことから、紫外光を光開裂剤の存在下で用いるか或は電子ビームを用いると非常に有効に交差し得る。

【0009】それにも拘らず、そのような弾性重合体は欠点を有し、例えば紫外光下で (即ち昼光下でも) 及び、酸素/オゾン雰囲気中でひどく老化するなどの欠点を伴う。その上、硬質ポリスチレン末端ブロックを含んで成る硬質ブロックドメインが生じることから、非極性表面の上を有効に流れることはない。これと同じことが二重結合を少なくとも1つ含む中央ブロックを有する他のブロック共重合体にも当てはまる [米国特許第5, 851, 664A号]。

【0010】スチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体がそのような用途で示すあまり好ましくない別の特性は、熱せん断強度 (thermal shear strength) が比較的低い点にある。従って、そのような感圧接着剤は比較的高い温度範囲の用途で用いるには適さない。

【0011】米国特許第5, 314, 962A号にはA-B-Aブロック共重合体が接着剤用弾性重合体として記述されており、これは、粘着力形成特徴 (cohesion-forming feature) としてドメインの生成を示す。しかしながら、そのような選択された共重合用単量体を用いられている結果として非極性表面に対して実現可能な接着強度は僅かのみである。追加的に、そのような重合体は極性がほとんどない樹脂に

は適合しない。

【0012】EP 0 921 170 A1には、樹脂を添加することにより変性されたA-B-Aブロック共重合体が記述されている。この場合には再び選択された共重合用単量体および添加された樹脂が原因で非極性表面に対して実現可能な接着強度は僅かのみである。

【0013】EP 0 408 429 A1およびEP 0 408 420 A1にもA-B-Aブロック共重合体が記述されているが、しかしながら、それらの合成はリビングアニオン重合で行われた。しかしながら、そのような重合体にはアクリル酸部分が存在しないことから感圧接着剤として用いるには適さない、と言うのは、中央のブロックが示す内部粘着力 (internal cohesion) はあまりにも低くかつ少なくとも銅との接着に必要な極性単量体の分率が低いからである。アニオン重合であることから、共重合用アクリル酸単量体の使用も他の共重合用ヒドロキシル官能化 (hydroxyl-functionalized) アクリレート単量体、例えばアクリル酸ヒドロキシエチルなどを用いるのは不可能である。更にまた慣用のドメイン生成重合体 (domain-forming polymers)、例えばPMMAまたはポリスチレンなどが用いられていることから非極性表面の上を非常に効率良く流れることも妨げられる。

【0014】米国特許第5, 166, 274A号では、そのようなアクリル酸の不充分さをメタアクリル酸-ブチルのブロック共重合体を加水分解し、カルボン酸官能を遊離させることで補っている。しかしながら、そのような方法を産業規模で感圧接着剤に適用するのは不可能である、と言うのは、そのような加水分解工程は非常に高価でありかつ時間を消費するからである。

【0015】米国特許第6, 069, 205 A1にはジブロックおよびトリブロック共重合体が記述されており、これは原子移動重合により製造されそして接着剤として用いられる。このような方法も感圧接着剤の製造で用いるには適さない、と言うのは、このような方法では重金属化合物が比較的多い触媒量で用いられていてそれを抽出方法による厄介な操作で除去する必要があるからである。

【0016】EP 1 008 640 A1にアクリレート中央ブロックを含んで成るスチレンブロック共重合体が記述されているが、前記中央ブロックは通常のアクリル酸C<sub>2</sub>からC<sub>14</sub>アルキルからなるブロックである。共重合用単量体が限定されておりかつそれに関連して使用可能な樹脂が制限されていることから、そのような重合体を用いた時に非極性基質に対して達成可能な接着強度は僅かのみである。その上、そのような重合体を製造する時にまた金属塩が用いられており (米国特許第6, 069, 205 A号と同様に)、それを感圧接着テープ用途で用いるには前記金属塩を除去する必要があるからである。

【0026】相分離を向上させる目的でまた高いガラス転移温度を有する単量体を共重合させて重合体ブロック

P(A)を生成させることも可能である。成分A1用の共重合単体として用いるに有利な例は、ビニル芳香族、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸シクロヘキシルおよびメタアクリル酸イソボルニルである。特に好適な例はメタアクリル酸メチルおよびスチレンである。

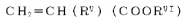
【0027】また、重合体ブロックP(B)を生成させる目的で用いる単体(以下に挙げる)と上述したマク



[式中、 $\text{R}^{111}=\text{H}$ または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{R}^{112}$ は、炭素原子数が2から20、好適には4から14、特に4から9の線状もしくは分岐状脂肪族アルキル鎖を表す]で表されるアクリル酸誘導体およびメタアクリル酸誘導体、(b)ビニル化合物、特に架橋し得る官能基を1つ以上有するビニル化合物、から選択される単体と少なくとも一部含有し、特に、成分Bが群(a)の化合物を60から100重量%と群(b)の化合物を0から40重量%含有する。

【0029】本発明の感圧接着剤の1つの有利の変形では、群(a)で、基 $-\text{OR}^{112}$ が本感圧接着剤を架橋させる官能基を構成または含んで成る一般式(II)で表されるアクリル系単体を用いることも可能である。

【0030】群(a)の単体の好適な例はアクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ペンチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸n-ヘプチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸n-ニルおよびそれらの分岐状異性体、例えばアクリル酸2-エチルヘキシルなどである。更に、上述したアクリル酸エステルに相当するメタアクリル酸エステルもとりわけ好適な群(a)の単体の例である。追加的に、群(a)の単体として用いる



[式中、 $\text{R}^{12}=\text{H}$ または $\text{CH}_3$ である]で表されて不飽和アルキル基を基 $\text{R}^{13}$ 中に含有する(メタ)アクリル酸誘導体であってもよい。 $\text{R}^{13}$ に好適な基は、C-C二重結合を少なくとも1つ含む炭素原子数が3から14のアルキル基である。二重結合により変性されたアクリレートでは特にアクリル酸アリルおよびアクリル化シナメート(acrylated cinnamates)が有利である。ここで、追加的にまた非常に好適には、基 $-\text{OR}^{13}$ が接着剤を架橋させる別の官能基を表すか或は接着剤を架橋させるさらなるおよび/または異なる官能基を1つ以上含んで成る一般式(III)で表されるアクリル系単体を用いることも可能である。

【0035】その上、また非常に有利には、(ラジカル)重合中に反応を起こさないさらなる二重結合を有するビニル化合物を群(b)の単体として用いることも可能である。特に好適な例はイソプレンおよびブタジエンである。

【0036】群(b)の単体の好適な例には、更に、酢酸ビニル、アクリルアミド、少なくとも1つの二重結合により官能化された(functionalized)

ローマーの混合物を成分Aとして用いることも可能であるが、但し混合比率を重合体ブロックP(A)とP(B)の相分が依然として確保されるように選択することを条件とする。

【0028】本発明の感圧接着剤の有利な進展では、成分Bに、下記の群:

(a)一般式



に卓越した化合物はアクリル酸イソブチル、アクリル酸イソオクチルおよびアクリル酸イソボルニルである。

【0031】ここで、ビニル化合物群(b)の単体は、重合し得るビニログ(vinyllogous)二重結合を含むあらゆる単体であり、特に二重結合が重合に適するように官能基で活性化されている単体である。この意味で、また、(メタ)アクリレートとビニル単体の群に分類分けすることも可能である。

【0032】群(b)に関して、重合体ブロックP(B)のガラス転移温度を20℃未満にまで下げる単体を単独または他の単体との組み合わせ、特に群(a)または(b)の単体との組み合わせで用いるのが好適である。

【0033】本発明の非常に有利な1つの態様では、成分Bの単体の少なくとも1つ、特に群(b)の単体の少なくとも1つを、これがブロック共重合体の架橋反応、特に熱または放射線-化学架橋、非常に特別には紫外線または電子ビーム照射で誘発および/または補助される架橋で利用され得る官能基を1つ以上含むように選択する。

【0034】それらは、特に有利には、一般式



d) 光開始剤、アクリル酸テトラヒドロフリル、ヒドロキシ官能化(メタ)アクリレート、カルボキシ官能化(メタ)アクリレート、アミンもしくはアミド官能化(メタ)アクリレート、およびまたビニルエステル、ビニルエーテル、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、 $\alpha$ 位に芳香環系を含むビニル化合物および $\alpha$ 位に複素環系を含むビニル化合物、特に酢酸ビニル、ビニルホルムアミド、ビニルピリジン、エチルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデンおよびアクリロニトリルが含まれる。

【0037】また有利には、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ヒドロキシエチル、メタアクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸、メタアクリル酸、アリルアルコール、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アクリル酸ベンゾイン、アクリル化ベンゾフェノン、アクリルアミドおよびメタアクリル酸グリセリルを群(b)の単体として用いることも可能である。

【0038】本発明の感圧接着剤の別の非常に有利な態様では、熱エネルギーの影響下で架橋反応を起こし得る

架橋性官能基を導入する。これに関連してヒドロキシル、カルボキシル、エポキシ、アミド、酸イソシアナトまたはアミノ基が非常に好適である。

【0039】本発明の感圧接着剤で用いるブロック共重合体を生成させる時、原則として、成長制御 (controlled-growth) ラジカル機構、例えばGTRP [基移動 (group-transfer) ラジカル重合]、ATRP (原子移動ラジカル重合)、ニトロキサイド/TEMPO制御重合、または非常に好適にはRAFT方法 [迅速付加フラグメンテーション (rapid addition fragmentation) 連鎖移動] または変形RAFT方法などに従って進行する如何なる重合も使用可能である。

【0040】別法として、このような重合体の調製をまた逐次的または二官能開始剤を用いたリビングアニオン重合で実施することも可能である。この場合には、使用する単量体にアニオン重合を妨害または停止させる可能性がある如何なる化合物も含めないことが前提条件である。

【0041】このような重合は有機溶媒の存在下か或は水の存在下か或は有機溶媒および/または水の混合物中で或はさもなくば溶媒無しに実施可能である。溶媒の使用量をできるだけ少なくするのが好適である。重合時間は転化率、温度および方法に応じて6から72時間の範囲である。

【0042】溶液重合の場合に用いる溶媒は、好適には、飽和カルボン酸のエステル (例えば酢酸エチル)、脂肪族炭化水素 (例えばn-ヘキサンまたはn-ヘプタン)、ケトン (例えばアセトンまたはメチルエチルケトン)、芳香族溶媒 (例えばトルエンまたはキシレン)、特別な沸点を示すスピリットまたはこのような溶媒の混合物を用いるのが非常に好適である。重合は水性媒体または有機溶媒と水性溶媒の混合物中で行う場合には、乳化剤および重合用安定剤を添加するのが好適である。用いる重合開始剤はラジカルを生成する通常の化合物、例えば過酸化物、アゾ化合物およびペルオキシ硫酸塩などである。また、開始剤の混合物の使用も卓越して適する。

【0043】TEMPO制御もしくはニトロキサイド制御による成長制御ラジカル重合で重合体を生成させる場合には、ラジカルを安定にする目的でタイプ (IVa) または (IVb) のニトロキサイド:

【0044】

【化1】



(IVa)



(IVb)

【0045】[ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は、互いに独立して、下記の化合物または原子を表す:]

i) ハライド、例えば塩素、臭素またはヨウ素、  
ii) 飽和、不飽和および芳香族であってもよい炭素原子数が1から20の線状、分岐状、環状および複素環式炭化水素、

iii) エステル-COOR<sub>9</sub>、アルコキシ-OR<sub>10</sub>および/またはホスホネート-PO (OR<sub>11</sub>)<sub>2</sub> [ここで、 $R_9$ 、 $R_{10}$ および $R_{11}$ は群 i の基である] を用いる。

【0046】化合物 (IVa) または (IVb) はまた如何なる種類の重合体鎖に結合していてもよく、従って、それらを本ブロック共重合体を構成させるためのマクロラジカル (macroradicals) またはマクロ調節剤 (macroregulators) として用いることも可能である。

【0047】重合を制御する調節剤として下記の種類の化合物を用いるのがより好適である:

・ 2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ヒポリジニルオキシ (PROXYL)、3-カルバモイル-PROXYL、2, 2-ジメチル-4, 5-シクロヘキシル-PROXYL、3-オキソ-PROXYL、3-ヒドロキシルイミン-PROXYL、3-アミノメチル-PROXYL、3-メトキシ-PROXYL、3-tert-ブチル-PROXYL、3, 4-ジ-tert-ブチル-PROXYL、

・ 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ヒポリジニルオキシ (TEMPO)、4-ベンゾイルオキシ-TEMPO、4-メトキシ-TEMPO、4-クロロ-TEMPO、4-ヒドロキシ-TEMPO、4-オキソ-TEMPO、4-アミノ-TEMPO、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ヒポリジニルオキシ、2, 2, 6, 6-トリメチル-6-エチル-1-ヒポリジニルオキシ、

・ N-tert-ブチル 1-フェニル-2-メチルプロピルニトロキサイド、

・ N-tert-ブチル 1-(2-ナフチル)-2-メチルプロピルニトロキサイド、

・ N-tert-ブチル 1-ジエチルホスホノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキサイド、

・ N-tert-ブチル-1-ジベンジルホスホノ-2, 2-ジメチルプロピルニトロキサイド、

・ N-(1-フェニル-2-メチルプロピル) 1-ジエチルホスホノ-1-メチルエチルニトロキサイド、

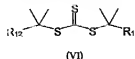
- ・ ジーモープチルニトロキシイド、
- ・ ジフェニルニトロキシイド、
- ・ モープチル モーミルニトロキシイド。

【0048】さらなる制御重合方法として原子移動ラジカル重合(ATRP)を用いることも可能であり、このような重合では、好適には、一官能性もしくは二官能性の第二級もしくは第三級ハロゲン化物を開始剤として用い、そしてこのようなハロゲン化物1種または2種以上はCu、Ni、Fe、Pd、Pt、Ru、Os、Rh、Co、Ir、Cu、AgまたはAuの錯体を用いて引き抜かれる(abstracted) [EP 0 824 111 A1、EP 0 826 698 A1、EP 0 824 110 A1、EP 0 841 346 A1、EP 0 850 957 A1]。更にATRPの種々な可能性が資料である米国特許第5,945,491 A号、米国特許第5,854,364 A号および米国特許第5,789,487 A号にも記述されている。

【0049】このようなブロック共重合体の調製をまたアニオン重合で行うことも可能である。この場合に用いる反応媒体には好適には不活性溶媒、例えば脂肪族および環状脂肪族炭化水素、または芳香族炭化水素などが含まれる。

【0050】リビング重合体は一般に構造P(B)-M [ここで、Mは元素周期律表のI族の金属、例えばリチウム、ナトリウムまたはカリウムなどである]で表される。このような重合体の分子量は開始剤と単量体の比率で決定される。ブロック構造を構成する目的で、ブロックP(A)用の単量体を添加した後にブロックP(B)用の単量体1種または2種以上を添加することで重合体ブロックP(B)-P(A)-P(B)が生成するようにする。別法として、適切な二官能化合物を用いてP(B)-P(A)-Mをカップリングさせることも可能である。このようにして、また、星状ブロック共重合体[P(B)-P(A)]<sub>x</sub>Xを得ることも可能である。適切な重合開始剤の例には、この挙げる重合開始剤が決して不必要な限定を構成することを望むものでないが、n-ブチリチウム、n-ブチルチウム、2-ナフチルチウム、シクロヘキシルチウムおよびオクチルチウムが含まれる。

【0051】更に、また、二官能開始剤、例えば1,1,4,4-テトラフェニル-1,4-ジリチオブタン



(VI)

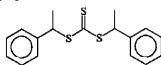
【0057】がより適切であり、ここで、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は、同一もしくは異なる、H、メチル、ハライド、例えば塩素、臭素またはヨウ素、飽和、不飽和または芳香族であってもよい例えは炭素原子数が2から20の線

または1,1,4,4-テトラフェニル-1,4-ジリチオイソブタンなどを用いることも可能である。また、共開始剤(coinitiators)を用いることも可能である。適切な共開始剤の例には、ハロゲン化リチウム、アルカリ金属のアルコキシイドおよびアルキルアルミニウム化合物が含まれる。このような技術はまた連結(ligated)アニオン重合としても知られる。

【0052】非常に好適な製造変法として変形RAFT方法[可逆付加フラグメンテーション(reversible addition-fragmentation)連鎖移動]を実施する。このようなRAFT方法は資料であるWO 98/01478 A1およびWO 99/31144 A1に詳述されているが、そこに記述されている反応体制(reaction regime)を用いると感圧接着剤で用いるに適した如何なる材料も生成しない。本発明の感圧接着剤で用いるブロック共重合体を生成させる時にはトリチオカーボネート[Macromolecules 2000, 33, 243-245]が特に有利に適切であり、この場合には、1番目の段階で末端ブロック用の単量体を重合させ、そして2番目の段階で中央ブロック用の単量体を重合させる。末端ブロックの重合が終わった時点で反応を停止させ、そして再び開始させてもよい。開始を繰り返して起こさせる結果、達成される転化率が良好になり(元々のRAFT方法とは対照的に)、その結果、そのようにして生成させたブロック共重合体はまたアクリル系感圧接着剤としても使用可能である。また、反応を中断しないで重合を連続的に実施することも可能である。非常に有利な1つの変法では、トリチオカーボネート(V)：

【0053】

【化2】



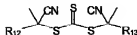
(V)

【0054】を特にアクリレート重合で用いる。

【0055】メタアクリレート重合では、タイプ(VI)および(VII)のトリチオカーボネート：

【0056】

【化3】



(VII)

状、分岐状、環状および複素環状炭化水素、エステル、COOR、アルコキシイド-ORおよび炭素原子数が20以下の複素環を含んで成ることができる。

【0058】本発明の感圧接着剤で用いるブロック共重



合体にさらなる加工を通常は溶液の状態または溶融物の状態で行う。加工を溶融物の状態で行う場合には、濃縮用押出し加工機 (concentrative extruder) を減圧下で用いてブロック共重合体を溶媒または除去するが、この場合には例えば単軸押出し加工機または二軸押出し加工機が使用可能である。有利には、同方向回転または反対方向回転様式で作動する二軸押出し加工機を用いてもよい。

【0059】本発明の感圧接着剤は、前記ブロック共重合体の平均分子量 $M_n$  (数平均) が5000から600000g/mol、特に80000から450000g/molの範囲であるのが有利である。

【0060】重合体ブロックP(B)の分率は好適にはブロック共重合体全体の10から60重量%、特に50から40重量%の範囲である。

【0061】有利なさらなる進展では、本発明の感圧接着剤に樹脂を50重量%以下、特に20から40重量%添加する。使用可能な樹脂の例にはテルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、 $C_6$ および $C_8$ 炭化水素樹脂、ヒネン樹脂、インデン樹脂およびロジンが含まれ、これらは単独または他との組み合わせで使用可能である。原則として、相当する重合体に可溶な如何なる樹脂も使用可能であるが、特に、脂肪族、芳香族およびアルキル芳香族炭化水素樹脂、純粋な単量体が基になった炭化水素樹脂、水素炭化水素樹脂、官能炭化水素樹脂および天然樹脂の全部を挙げることができる。

【0062】非常に好適な進展では、ほとんど極性のない水素化もしくは部分水素化炭化水素樹脂を前記ブロック共重合体に混合して、それが優先的にP(A)ドメインの中に存在するようにする。ここでは、商業的に入手可能な樹脂としてHerculesのRegalite R 91 (商標) を挙げるのができる。

【0063】そのような樹脂の混合とは別に、さらなる添加剤、特に配合剤 (compounding agents)、老化抑制剤、光安定剤、オゾン保護剤、脂肪酸、可塑剤、発泡剤 (expandants)、促進剤および/または充填材 (例えばカーボンブラック、 $TiO_2$ 、ガラスまたは他の材料の固体系もしくは中空球、核形成剤) を添加するのも更に有利であり得る。場合により追加的に架橋剤を前記ブロック共重合体に添加してもよい。適切な架橋剤には、例えば金属のキレート化合物、多官能イソシアネート、多官能アミンまたは多官能アルコールが含まれる。また、有利には多官能アクリレートを化学放射線用架橋剤として用いることも可能である。

【0064】別法として、紫外光開始剤を前記ブロック共重合体に添加される。使用が非常に好ましい有用な光開始剤には、ベンゾイルエーテル、例えばベンゾインメチルエーテルおよびベンゾインイソプロピルエーテルなど、置換アセトフェノン、例えば2,2-ジエトキシア

セトフェノン (Ciba GeigyからIrgacure 651として入手可能)、2,2-ジメトキシ-2-フェニル-1-フェニルエタノン、ジメトキシヒドロキシアセトフェノンなど、置換アルファケートール、例えば2-メトキシ-2-ヒドロキシプロピオフェノンなど、芳香族スルホニルクロライド、例えば2-ナフチルスルホニルクロライドなど、そして光活性オキシム、例えば1-フェニル-1,2-アプロパジション-2-(O-エトキシカルボニル) オキシムなどが含まれる。追加的に、光開始剤を共重合で重合体の中に組み込んだ時には、本発明の感圧接着剤で用いる重合体に紫外線による架橋を紫外光開始剤の添加なしに直接行うことも可能である。一般的には、共開始剤または促進剤を用いて架橋を補助する。技術者に公知のあらゆる紫外線促進物質 (UV-crosslinking-accelerating substances) を用いることができる。

【0065】本発明の感圧接着剤を製造する方法が特に例えば接着テープを製造する時に有利になるさらなる進展は、そのブレンドした感圧接着剤のさらなる加工を溶液の状態または溶融状態で用いてそれを特に支持体に塗布することによって区別される。

【0066】接着テープで使用可能な支持体材料には、例えば、技術者に良く知られている通常の材料、例えばフィルム (ポリエステル、PET、PE、PP、BOPP、PVC)、ウェブ (webs)、発泡体、織物およびスクリムドフィルム (scrimed films) など、そしてまた剥離紙 (グラシン、HDPE、LDPE) が含まれる。このリストは決定的であることを意図しない。

【0067】感圧接着剤を架橋させる場合、前記接着剤に好適には化学放射線による処理を行う。本発明のホットメルト感圧接着剤の架橋は、商業的高もしくは中圧の水銀ランプを例えば80から200W/cmの出力で用いて、それを200から400nmの範囲の紫外線に短時間さらすか、或は70から140°Cの温度範囲内の熱を用いた架橋でか或はイオン化放射線、例えば電子ビームによる硬化などで行う。紫外線による架橋では、ランプの出力をベルトの速度に適合させるか或は移動速度が遅い場合にはそれが熱にさらされる度合を低くする目的で前記ベルトを部分的に遮光するのが適切であり得る。露光時間は当該放射線源のモデルおよび出力に依存する。

【0068】本発明では、更に、この上に記述した如き感圧接着剤を感圧接着剤が片面または両面に与えられている接着テープ、特に非極性表面に接着させる接着テープで用いることも提供し、ここでは、好適には、本感圧接着剤を溶融状態で支持体に付着させることで前記接着テープを製造する。

【0069】最後に、本発明は、また、本明細書の上に

挙げた如き感圧接着剤を製造する方法も包含し、この方法では、前記ブロック共重合体の調製をチオエステル制御もしくはチオカーボネート制御ラジカル重合で行う。

【0070】

使用する市販化学品

物質 製造業者  
Vazo 67 DuPont

Regalite Hercules  
R91

【実施例】以下に示す実施例の目的は本発明を説明することであり、決してそれに不必要な制限を受けることを望むものでない。

化学組成

2, 2'-アゾビス(2-エチルプロ  
ピオニトリル)

完全水素化炭化水素樹脂

$M_n = 500$  g/mol、

多分散度 = 1.4

軟化範囲: 85-91°C

— 検出器: Shodex RI 71

— 内部標準: トルエン

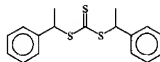
示差走査熱量計 (DSC)

室温における動的な方法、例えば示差走査熱量測定などの結果として軟化温度を示す。

トリチオカーボネートの調製: 調節剤としての下記のトリチオカーボネート (IV) の調製を Macromolecules 2000, 33, 243-245 および Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536 に従って行った。

【0073】

【化4】



(IV)

試験方法

せん断強度 (試験TA)

幅が13mmの接着テープ片を清浄で滑らかな銅表面に付着させた。付着させた面積の寸法は20mm×13mm (長さ×幅) であった。その後、室温で1kgの重りを前記接着テープに固定しそしてこの重りが落下するまでの時間を記録した。

【0071】この記録するせん断接着時間 (shear adhesion times) を各々分けて記録し、これは3回行った測定に相当する。

180° 接着強度試験 (試験TB1, TB2)

ポリエステル層に付着させた幅が20mmのアクリル系感圧接着剤片を今度ではPE (TB1) またはPP (TB2) プレートに付着させた。2kgの重りを用いて前記感圧接着剤片を前記基質の上に2回下方に押し付けた。

その後直ちに前記接着テープを前記基質から180°の角度で300mm/分の速度で引き剥がした。全ての測定を制御された気候 (controlled-climate) 条件下室温で実施した。

【0072】結果をN/cmで報告し、これは3回行った測定の平均である。

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

ゲル浸透クロマトグラフィー [サイズエクスクルージョン (size exclusion) クロマトグラフィー] を用いて平均分子量  $M_n$  (数平均分子量) および  $M_w$  (重量平均分子量) の測定を実施した。

— 溶剤: THF/0.1体積%トリフルオロ酢酸  
— プレカラム: PSS-SDV, 5μ, ID 8.0mm×50mm

— カラム: PSS-SDV, 5μ linear one, 各々10<sup>3</sup>、10<sup>4</sup>および10<sup>5</sup>, ID 8.0mm×300mm

— ポンプ: TSP P 100

— フラックス: 1.0ml/分

— プロブの濃度: 4g/l

— 注入装置: TSP AS 3000; 注入プロブの体積100μl

— 温度: 25°C

【0074】重合手順

実施例1: 1000mlの重合反応槽に加熱用浴、還流コンデンサ、窒素導入管および鎢型攪拌機を取り付けて、これにアクリル酸トリアコンタニルを400g、特殊な沸点のスピリット60/95を133g、Vazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g、アセトンを15gおよびトリチオカーボネート (IV) を2.00g仕込んだ。この反応槽に脱気を3回行った後、重合を窒素下で実施した。この混合物を75°Cに加熱して重合を開始させた後、攪拌を行いながら重合を4時間実施した。次に、Vazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g用いて再開を続行させた。48時間後に重合を停止させた後、このバッチ (batch) をRTに冷却して、単離を行った。

【0075】次に、その重合体を慣用のラジカル重合用の4Lの重合反応槽に移した後、この重合体を330gのアクリル酸ブチル、20gのアクリル酸、50gのアクリル酸メチル、100gのアセトンおよび200gの特殊な沸点のスピリットで希釈した。窒素ガスを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを攪拌

しながら80℃に加熱した。60℃の生成物温度でVazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g加えた。2時間後、Vazo 67 (商標) を0.12g用いて再開始を実施し、4時間後、この混合物を200gの特殊な沸点のスピリットおよび50gのアセトンで希釈し、そしてVazo 67 (商標) を0.2g用いて再開始を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。

【0076】単独では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体をアセトン/特殊な沸点のスピリット (1:2) で40%に希釈した後、重合体分率を基準にして20重量部のRegalite R91 (商標) (Hercules) と共にブレンドした。このアクリル系ブロック共重合体を真空乾燥キャビネットに入れて溶融混合物を除去した後、スロットダイスを用いてそれを溶融状態で厚みが23μmのSaran下塗りPET支持体に50g/m<sup>2</sup>の塗布率で被覆した後、これに電子による照射を50kGyおよび200kVの加速電圧 (架構によるEB単位) で行った。次に、この生成物に方法TA、TB1およびTB2に従う試験を行った。

【0077】実施例2

実施例1の手順を繰り返した。アクリル系ブロック共重合体を重合体分率を基準にして30重量部のRegalite R91 (商標) (Hercules) と共にブレンドした。溶融状態で被覆を行った後、試験を方法TA、TB1およびTB2に従って行った。

【0078】実施例3: 1000mLの重合反応槽に加熱用浴、還流コンデンサ、窒素導入管および錐型攪拌機を取り付けて、これにアクリル酸トリオクタニルを360g、メタアクリル酸イソボルニルを40g、特殊な沸点のスピリット60/95を133g、Vazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g、アセトンを15gおよびトリチオカーボネート (IV) を2.00g仕込んだ。この反応槽の脱気を3回行った後、重合を窒素下で実施した。この混合物を75℃に加熱して重合を開始させた後、撹拌を行いながら重合を4時間実施した。次に、Vazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g用いて再開始を実施した。48時間後に重合を停止させた後、このバッチをRTに冷却して、単離を行った。

【0079】次に、その重合体を慣用のラジカル重合用の4Lの重合反応槽に移した後、この重合体を635gのアクリル酸2-エチルヘキシル、40gのアクリル酸、100gのN-tert-ブチルアクリルアミド、15gの無水マレイン酸、10gのEbecryl P36、150gのアセトンおよび300gの特殊な沸点のスピリットで希釈した。窒素ガスを20分間通し、そして反応槽の脱気を2回行った後、これを撹拌しながら80℃に加熱した。60℃の生成物温度でVazo 67 (商標) (DuPont) を0.20g加えた。2時間後、Vazo 67 (商標) を0.20g用いた再開始を実施し、3時間後、この混合物を300gの特殊な沸点のスピリット60/95および100gのアセトンで希釈し、そしてVazo 67 (商標) を0.2g用いた再開始を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。

【0080】単独では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体をアセトン/特殊な沸点のスピリット (1:2) で40%に希釈した後、重合体分率を基準にして20重量部のRegalite R91 (商標) (Hercules) と共にブレンドした。このアクリル系ブロック共重合体を真空乾燥キャビネットに入れて溶融混合物を除去した後、スロットダイスを用いてそれを溶融状態で厚みが23μmのSaran下塗りPET支持体に50g/m<sup>2</sup>の塗布率で被覆した。このようにして生成させた試験片を中圧水銀ランプが備わっている紫外線装置 (Elitosh) に20m/分のベルト速度で6回通すことにより照射を行った。次に、この生成物に方法TA、TB1およびTB2に従う試験を行った。

【0081】実施例4: 実施例3の手順を繰り返した。アクリル系ブロック共重合体を重合体分率を基準にして30重量部のRegalite R91 (商標) (Hercules) と共にブレンドした。溶融状態で被覆を行った後、試験を方法TA、TB1およびTB2に従って実施した。

【0082】実施例5: 1000mLの重合反応槽に加熱用浴、還流コンデンサ、窒素導入管および錐型攪拌機を取り付けて、これにアクリル酸トリオクタニルを400g、特殊な沸点のスピリット60/95を133g、Vazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g、アセトンを15gおよびトリチオカーボネート (IV) を2.00g仕込んだ。この反応槽の脱気を3回行った後、重合を窒素下で実施した。この混合物を75℃に加熱して重合を開始させた後、撹拌を行いながら重合を4時間実施した。次に、Vazo 67 (商標) (DuPont) を0.12g用いて再開始を実施した。48時間後に重合を停止させた後、このバッチをRTに冷却して、単離を行った。

【0083】次に、その重合体を慣用のラジカル重合用の4Lの重合反応槽に移した後、この重合体を635gのアクリル酸2-エチルヘキシル、40gのアクリル酸、100gのN-tert-ブチルアクリルアミド、15gの無水マレイン酸、10gのアクリル酸ベンゾイン、150gのアセトンおよび300gの特殊な沸点のスピリットで希釈した。

【0084】窒素ガスを20分間通し、そして反応槽の脱気を2回行った後、これを撹拌しながら80℃に加熱した。60℃の生成物温度でVazo 67 (商標) (DuPont) を0.20g加えた。2時間後、Vazo 67 (商標) を0.20g用いた再開始を実施し、3

時間後、この混合物を300gの特殊な沸点のスピリット60/95および100gのアセトンで希釈し、6時間後、これを200gの特殊な沸点のスピリット60/95および100gのアセトンで希釈し、そしてVaz 67 (商標) を0.2g用いた再開始を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。

【0085】単独では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体をアセトン/特殊な沸点のスピリット(1:2)で40%に希釈した後、重合体分率を基準にして30重量部のRegalite R91 (商標) (Hercules) と共にブレンドした。このアクリル系ブロック共重合体を真空乾燥キャビネットに入れて溶媒混合物を除去した後、スロウダイスをを用いてそれを溶融状態で厚みが23μmのSaran下塗りPET支持体に50g/m<sup>2</sup>の塗布率で被覆した。このようにして生成させた試験片を中圧水銀ランプが備わっている紫外線装置(Eltosh)に20m/分のベルト速度で6回通すことにより照射を行った。次に、この生成物に方法TA、TB1およびTB2に従う試験を行った。

実施例6: 1000mLの重合反応槽に加熱用浴、還流コンデンサ、窒素導入管および錐型攪拌機を取り付けて、これにアクリル酸n-ブチルを400g、特殊な沸点のスピリット60/95を133g、Vaz 67 (商標) (DuPont) を0.12g、アセトンを15gおよびトリチオカーボネート(IV)を2.00g仕込んだ。この反応槽の脱気を3回行った後、重合を窒素下で実施した。この混合物を75℃に加熱して重合を開始させた後、攪拌を行いながら重合を4時間実施した。次に、Vaz 67 (商標) (DuPont) を0.12g用いて再開始を実施した。48時間後に重合を停止させた後、このバッチをRTに冷却して、単独を行った。

【0086】次に、その重合体を慣用のラジカル重合用の4Lの重合反応槽に移した後、この重合体を300gのアクリル酸n-ブチル、300gのアクリル酸2-エチルヘキシル、40gのアクリル酸、100gのアクリル酸メチル、15gの無水マレイン酸、85gの酢酸エチル、150gのアセトンおよび300gの特殊な沸点のスピリット60/95で希釈した。

【0087】窒素ガスを20分間通しそして反応槽の脱気を2回行った後、これを攪拌しながら80℃に加熱した。60℃の生成物温度でVaz 67 (商標) (DuPont) を0.20g加えた。2時間後、Vaz 67 (商標) を0.20g用いた再開始を実施し、3時間後、この混合物を300gの特殊な沸点のスピリット60/95および100gのアセトンで希釈し、そしてVaz 67 (商標) を0.20g用いた再開始を実施し、そして24時間後に重合を停止させた。

【0088】単独では、前記バッチをRTに冷却し、ブロック共重合体をアセトン/特殊な沸点のスピリット(1:2)で35%に希釈した後、重合体分率を基準にして0.3重量部のアセチルアセトンアルミニウムに続いて重合体分率を基準にして20重量部のRegalite R91 (商標) (Hercules) と共にブレンドした後、慣用のドクターブレードが備わっているコーティングバーを用いて、Saranが下塗りされている厚みが23μmのPET支持体に被覆した。次に、この生成物を乾燥オープンに入れて120℃で10分間乾燥させた。その後の支持体材料への塗布率は50g/m<sup>2</sup>であった。次に、この生成物に方法TA、TB1およびTB2に従う試験を行った。

【0089】実施例7: 4000mLの重合反応槽に加熱用浴、還流コンデンサ、窒素導入管および錐型攪拌機を取り付けて、これにアクリル酸2-エチルヘキシルを850g、アクリル酸n-ブチルを850g、アクリル酸を50g、n-ブチルアクリルアミドを50g、特殊な沸点のスピリット60/95を133g、アセトンを500gおよびトリチオカーボネート(IV)を10g仕込んだ。この反応槽の脱気を3回行った後、重合を窒素下で実施した。この反応混合物を70℃に加熱して開始させた後、Vaz 67 (商標) (DuPont) を0.80g加えた。2時間の重合時間後、Vaz 67 (商標) (DuPont) を0.80g用いて再開始を実施した。5時間後および10時間後の各々でバッチを600gのアセトン/特殊な沸点のスピリット(4:1)で希釈した。48時間の反応時間後、アクリル酸n-ブチルを200gおよび特殊な沸点のスピリット60/95を133g加えた後、0.4gのVaz 67 (商標) (DuPont) を用いて再開始を実施した。更に12時間の反応時間後、Vaz 67 (商標) (DuPont) を0.4g用いて再開始を再び実施し、そして48時間の反応後に重合を停止させた後、この生成物を室温に冷却した。

【0090】このブロック共重合体を特殊な沸点のスピリットで30%に希釈し、重合体分率を基準にして0.3重量部のアセチルアセトンアルミニウムとブレンドしそして重合体分率を基準にして15重量部のRegalite R91 (商標) (Hercules) とブレンドした後、慣用のドクターブレードが備わっているコーティングバーを用いて、Saranが下塗りされている厚みが23μmのPET支持体に被覆した。次に、これを乾燥オープンに入れて120℃で10分間乾燥させた。その後の支持体材料への塗布率は50g/m<sup>2</sup>であった。次に、この生成物に方法TA、TB1およびTB2に従う試験を行った。

#### 結果

以下の表に実施例1から7で調製した接着剤の技術的特性を挙げる。

【0091】

【表1】

| 実施例 | SAI RT/TA | BSとPE/TB1 | BSとPP/TB2 |
|-----|-----------|-----------|-----------|
| 1   | 582       | 6.2       | 7.0       |
| 2   | 420       | 6.6       | 7.8       |
| 3   | 466       | 6.1       | 6.9       |
| 4   | 398       | 6.0       | 7.2       |
| 5   | 502       | 6.1       | 7.0       |
| 6   | 607       | 5.1       | 5.4       |
| 7   | 1254      | 5.2       | 6.2       |

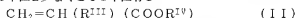
SAI: センサ接着時間(分)  
BS: 接着強度(N/cm)

【0092】実施例1および2は、Regalite R91 (商標) を含有する本発明のアクリル系感圧接着剤を用いると非極性表面への高い接着強度を実現することができることを示している。この接着剤をホットメルトとして(溶融状態で)塗布しそして電子ビームを用いて架橋させた。実施例3および4も同様に溶融状態で塗布したが、紫外光を用いて架橋させた。この場合も再びRegalite R91 (商標) を30%用いるとP/EおよびP/Pへの接着強度がいくらか高くなった。実施例5にはいくらか異なる共重合用単量体組成を持たせたが、これにも同様にRegalite R91 (商標) を20%ブレンドし、溶融状態で被覆した後、紫外光を用いて硬化させた。他方、実施例6では溶液の状態で塗布を行った後、アルミニウムキレート化合物を用いて熱架橋させた。この場合も再びRegalite R91 (商標) を20%用いるとP/EおよびP/Pに対して6N/cmの接着強度が実現された。実施例7の脂肪族含有分率は比較的小さく、逆の構造のブロック構造P(B)-P(A)-P(B)を有する。この重合体も同様に溶液の状態で被覆した後、アルミニウムキレート化合物を用いて熱架橋させた。

【0093】Regalite R91 (商標) は極性があまりない樹脂であることから通常ポリアクリレートとは混和しないにも拘らず、生成した感圧接着剤は全部非常に澄んで透明であった。

【0094】本発明の特徴および態様は以下のとおりである。

【0095】1. ブロック共重合体が基になった感圧接着剤であって、前記ブロック共重合体が3連続重合体ブロックで構成されている単位を少なくとも1単位有し



[式中、 $\text{R}^{\text{I}^{\text{II}}}=\text{H}$ または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{R}^{\text{IV}}$ は、炭素原子数が2から20、好適には4から14、特に4から9の線状もしくは分岐状脂肪族アルキル鎖を表す]で表されるアクリル酸誘導体およびメタクリル酸誘導体、(b)ビニル化合物、特に架橋し得る官能基を1つ以上有するビニル化合物、から選択される単量体を少なくとも一部として含有し、特に、成分Bが群(a)の化合物を60から100重量%および群(b)の化合物を

ていて前記3連続重合体ブロックが重合体ブロックP(A)とP(B)〔ここで、

— P(A)は、少なくとも1種の単量体A1を含有する成分Aから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、

— 前記少なくとも1種の単量体A1は、492g/molから30000g/mol範囲の平均分子量 $M_n$ を有する一般式



〔式中、 $\text{R}^{\text{I}}=\text{H}$ または $\text{CH}_3$ であり、そして $\text{R}^{\text{II}}$ は、置換されていないか或は置換されている炭素原子数が30を超える脂肪族の線状、分岐状もしくは環状飽和もしくは不飽和アルキル基である)で表されるアクリレート化マクロマーであり、

— P(B)は、少なくとも1種の単量体B1を含有する成分Bから入手可能なホモ重合体または共重合体ブロックを表し、ここで、この重合体ブロックP(B)は-80℃から+20℃の軟化温度を示し、そして

— 前記重合体ブロックP(A)は前記重合体ブロックP(B)と均一には混和しない]の群から交互に選択されたブロックである接着剤。

【0096】2. アクリレートもしくはメタクリレート官能を末端基として有し、0℃以下の軟化温度を示す水素化エチレン/プロピレンマクロマーおよび/または水素化エチレン/ブチレンマクロマーが単量体A1として用いられている前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0097】3. 成分Bが下記の群:

(a) 一般式

0から40重量%含有する前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0098】4. 成分B、好適には群(b)の単量体の少なくとも1種が前記ブロック共重合体の架橋反応、特に熱または放射線化学架橋、非常に特別には紫外線または電子ビーム照射で誘発および/または補助される架橋で利用され得る官能基を1つ以上含むように選択された成分である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0099】5. 成分Bが重合体ブロックP(B)と共重合体ブロックP(A)が2相ドメイン構造を形成し得るように選択された成分である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0100】6. 前記ブロック共重合体が5000から600000g/モル、特に80000から450000g/モルの範囲の平均分子量(数平均)を有する前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0101】7. 前記重合体ブロックP(B)の分率がブロック共重合体全体の10から60重量%、特に15から40重量%の範囲である前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0102】8. 樹脂が50重量%以下、特に20から40重量%添加されておりそして/または添加剤、特

に架橋剤、老化抑制剤、光安定剤、オゾン保護剤、脂肪酸、可塑剤、核形成剤、発泡剤、促進剤および/または充填材が添加されている前項の少なくとも1項記載の接着剤。

【0103】9. 前項の少なくとも1項記載の感圧接着剤を接着剤が片面または両面に与えられている接着テープ、特に非極性表面に接着させるための接着テープで用いる使用であって、前記接着剤を好適には溶解状態で支持体の片面もしくは両面に膜として付着させる使用。

【0104】10. 前項の少なくとも1項記載の感圧接着剤の製造方法であって、前記ブロック共重合体をチオエステルもしくはトリチオカーボネート制御ラジカル重合で製造することを含んで成る方法。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

(参考)



US006652963B2

(12) **United States Patent**  
**Husemann et al.**(10) **Patent No.:** **US 6,652,963 B2**  
(45) **Date of Patent:** **Nov. 25, 2003**(54) **PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE,  
PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES**(75) Inventors: **Marc Husemann, Hamburg (DE);  
Stephan Zöllner, Hamburg (DE)**(73) Assignee: **tesa Aktiengesellschaft, Hamburg (DE)**

(\*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **10/152,089**(22) Filed: **May 21, 2002**(65) **Prior Publication Data**

US 2003/0096111 A1 May 22, 2003

(30) **Foreign Application Priority Data**

Jun. 20, 2001 (DE) ..... 101 29 609

(51) **Int. Cl.**<sup>7</sup> ..... **B32B 27/30**(52) **U.S. Cl.** ..... **428/355 AC; 525/89; 526/319;  
526/931; 528/272; 156/332**(58) **Field of Search** ..... **428/355 AC; 522/127;  
525/89; 526/319, 931; 528/272; 156/332**(56) **References Cited****U.S. PATENT DOCUMENTS**5,314,962 A \* 5/1994 Otsu et al. .... 525/280  
5,900,473 A \* 5/1999 Acevedo et al. .... 528/271  
5,962,577 A \* 10/1999 Mori et al. .... 524/512

6,177,524 B1 \* 1/2001 Ohtsuka et al. .... 525/531

\* cited by examiner

*Primary Examiner*—Robert Dawson*Assistant Examiner*—Christopher M. Keehan(74) *Attorney, Agent, or Firm*—Norris McLaughlin & Marcus(57) **ABSTRACT**

A pressure sensitive adhesive based on block copolymers which have at least one unit composed of a series of three alternating polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block formed from a component A which itself comprises at least one acrylated macromonomer of general formula

in which  $\text{R}^f$ =H or  $\text{CH}_3$  and  $\text{R}^g$  is an aliphatic linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight  $M_n$  of said at least one macromonomer being between 492 g/mol and 30 000 g/mol,P(B) represents a homopolymer or copolymer block formed from a monomeric component B which itself comprises at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from  $-80^\circ\text{C}$ . to  $+20^\circ\text{C}$ ., and the polymer blocks P(A) being immiscible with the polymer blocks P(B).**19 Claims, No Drawings**

# **PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE, PARTICULARLY FOR APOLAR SURFACES**

The invention relates to pressure sensitive adhesives based on block copolymers, said block copolymers comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A), composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) surrounding the middle polymer block P(B), or the unit P(B)-P(A)-P(B), composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) surrounding the middle polymer block P(A), to the use of such adhesives, and to a process for preparing them.

In industry, hotmelt processes operating with solventless coating technology are of growing importance in the preparation of pressure sensitive adhesives. In general, environmental regulations and increasing costs are forcing forward the development process of such adhesives. Besides SIS (styrene-isoprene-styrene copolymers) systems, acrylic polymers are increasingly being applied from the melt as a polymer film to backing materials. Moreover, for specialty applications, pressure sensitive adhesive tapes which feature very low outgassing are needed. This is something which can be ensured only by means of hotmelt processes, since conventional coatings applied from solution always still contain small fractions of residual solvent.

Additionally, there is a growing need for acrylic pressure sensitive adhesives on apolar surfaces. In industry, the use of plastics is on the increase, owing to the weight reduction they offer as compared with conventional metals, and, accordingly, adhesive bonds are being formed more and more on these substrates. Since the large number of their ester groups makes polyacrylates relatively polar, bond strength can be increased only by using resins of similar polarity. Although these resins exhibit good bond strength on polar surfaces such as steel, their bond strengths to apolar surfaces are mediocre and inadequate for the majority of applications.

U.S. Pat. No. 4,418,120 A describes crosslinked pressure sensitive adhesives comprising rosin ester resins, which possess good bond strength to polypropylene. Owing to the unsaturated nature of the resin, however, the UV stability of these adhesives is poor. The bond strengths to the apolar surfaces as well are relatively low.

U.S. Pat. No. 4,726,982 A describes crosslinked pressure sensitive adhesives featuring high bond strength to inks and paints. The copolymers of acrylic esters and N-vinyl-2-pyrrolidone are blended with tackifiers such as poly(isobornyl methacrylate), pentaerythritol esters of rosins, and mixed aliphatic/aromatic resins.

Here again, relatively polar resins are used to increase the bond strength to apolar surfaces. The tackifiers mostly described, however, possess unsaturated compounds which, in the hotmelt process, can lead to, instances of gelling; additionally, after bonding, the unsaturated compounds undergo aging or weathering under UV light and, accordingly, the adhesive properties suffer over a prolonged period of time.

In EP 0 707 604 A1, polyethylene/butylene macromonomers are used for copolymerization with acrylates. As a result, phases are formed which have a low glass transition temperature, which in turn allow the adhesives to flow on apolar surfaces and thus ensure high bond strengths to PE and PP. A disadvantage is the poor conversion of the polymerization process described. Furthermore, the macromonomers are copolymerized randomly, and so no domains are able to form. Such domains would offer regions in which even very apolar resins would be soluble. With

these pressure sensitive adhesive tapes, therefore, only a relatively low bond strength to apolar surfaces is attained.

Furthermore, the polyacrylates described are very difficult to process as hotmelts because the high residual monomer fractions impact negatively on the concentration process, and migration within the pressure sensitive adhesive tape can have an adverse effect on the long-term adhesive properties.

In contrast, styrene-isoprene-styrene (SIS) block copolymers are widespread as elastomers for hotmelt-processable pressure sensitive adhesives [preparation processes:

U.S. Pat. No. 3,468,972 A; U.S. Pat. Nos. 3,595,941 A; use in pressure sensitive adhesives: 3,239,478 A; U.S. Pat. No. 3,935,338 A] with high bond strength to apolar surfaces. Their effective processability is achieved by means of a relatively low molecular weight and by means of a specific morphology [EP 0 451 920 B1].

These pressure sensitive adhesives can be crosslinked very effectively with UV light in the presence of photoinitiators or with electron beams, since the middle blocks contain a large number of double bonds.

Nevertheless, these elastomers are not without their disadvantages, such as, for example, severe aging under UV light (i.e., in daylight too) and in an oxygen/ozone atmosphere. Moreover, owing to the formation of hard block domains comprising the hard polystyrene end blocks, effective flow on apolar surfaces is prevented. The same applies to other block copolymers which possess a middle block containing at least one double bond [U.S. Pat. No. 5,851,664 A].

Another very unfavorable property of styrene-isoprene-styrene block copolymers for the application is the relatively low thermal shear strength. These pressure sensitive adhesives, accordingly, are unsuited to applications within relatively high temperature ranges.

U.S. Pat. No. 5,314,962 A describes A-B-A block copolymers as elastomers for adhesives, which possess A domain formation as their cohesion-forming feature. As a result of the selection of the comonomers used, however, only low bond strengths can be realized on apolar surfaces. Additionally, these polymers are not compatible with highly apolar resins.

EP 0 921 170 A1 describes A-B-A block copolymers which have been modified with additions of resin. Here again, owing to the selection of the comonomers and added resins, only low bond strengths can be realized on apolar surfaces.

EP 0 408 429 A1 and EP 0 408 420 A1 described A-B-A block copolymers which, however, were synthesized by living anionic polymerization. Because of the absence of an acrylic acid fraction, however, these polymers are unsuited to use as pressure sensitive adhesives, since the internal cohesion of the middle block is too low and at least a low fraction of polar monomers is required for bonds to steel. Because of the anionic polymerization, it is not possible to use acrylic acid comonomers or other hydroxyl-functionalized acrylate comonomers, such as hydroxyethyl acrylate, for example. And, again, highly efficient flow on apolar surfaces is prevented by the use of the conventional domain-forming polymers, such as PMMA or polystyrene.

In U.S. Pat. No. 5,166,274 A, this acrylic acid deficiency is compensated by hydrolyzing block copolymers of tert-butyl methacrylate in order to liberate the carboxylic acid function. On the industrial scale, however, this method cannot be applied to pressure sensitive adhesives, since the hydrolysis step is very costly and time consuming.

In U.S. Pat. No. 6,069,205 A1, diblock and triblock copolymers are described which are prepared by an atom



transfer polymerization and utilized for adhesives. This method too is unsuitable for preparing pressure sensitive adhesives, since it uses relatively high catalytic amounts of heavy metal compounds which would have to be removed, in a cumbersome operation, by extraction processes.

EP 1 008 640 A1 describes styrene block copolymers comprising an acrylate middle block composed, however, of the common  $C_2$  to  $C_{14}$  alkyl acrylates. Because of the restriction of the comonomers and, associated therewith, the restriction of the resins which can be used, only low bond strengths to apolar substrates are achievable with these polymers. Moreover, metal salts are used to prepare these polymers too (in analogy to U.S. Pat. No. 6,069,205 A), which would have to be removed, again a cumbersome operation, for pressure sensitive adhesive tape applications.

It is an object of the invention to provide improved pressure sensitive adhesives based on polyacrylate which do not have the disadvantages of the prior art, or in which said disadvantages are reduced.

Surprisingly and unforeseeably for the skilled worker, this object is achieved by the inventive pressure-sensitive adhesives as specified in the claims. The main claims relate in particular to pressure sensitive adhesives which have an aging behavior better than that of SIS compositions, a bond strength to apolar surfaces which is higher than that of the conventional, prior art A-B-A polyacrylate pressure sensitive adhesives, and an excellent compatibility with very apolar resins.

The invention accordingly provides a pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of three successive polymer blocks, said three successive polymer blocks being chosen in alternation from the group of the polymer blocks P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component A which is composed of at least one monomer A1,

said at least one monomer A1 being an acrylated macromonomer of the general formula



in which  $R^H=H$  or  $CH_3$  and  $R^A$  is an aliphatic linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated alkyl radical having more than 30 atoms, the average molecular weight  $M_n$  of said at least one macromonomer being between 492 g/mol and 30 000 g/mol,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block obtainable from a component B which is composed of at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from  $-80^\circ C$  to  $+20^\circ C$ , and

the polymer blocks P(A) are not homogeneously miscible with the polymer blocks P(B).

Accordingly, the block copolymers of the inventive pressure sensitive adhesive comprise at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of a middle polymer block P(B) and of two polymer blocks P(A) enclosing the middle polymer block P(B), and/or the structural unit which is inverse to this, i.e., at least the unit P(B)-P(A)-P(B) composed of a middle polymer block P(A) and of two polymer blocks P(B) enclosing the middle polymer block P(A), subject to the above-described provisos for the polymer blocks P(A) and P(B).

The block copolymers for the pressure sensitive adhesive of the invention can be prepared and used to advantage in a very wide variety of structures. Explicitly, reference may be made to linear or branched chains of the polymer blocks

P(A) and P(B), corresponding for example to a general structure  $[P(A)-P(B)]_n$ , to star polymers of P(A) and P(B), corresponding for example to the general structures  $[P(A)-P(B)]_n-X$  or  $[[P(B)-P(A)]_n-X$  or  $[[P(A)-P(B)]_n-X]$ , or to the general structures  $[[P(A)-P(B)]_n-X]_m$ , or  $[[P(B)-P(A)]_n-X]_m$ , in which  $X$  here can denote different radicals. The enumeration of these structures is intended only by way of example, without representing any limitation. The structures also embrace all of the "asymmetric" structures in which all of the polymer blocks P(A) and P(B) meet per se the definitions set out above, but in which the indices  $n$ ,  $m$ ,  $p$  and  $q$  imply only the multiple occurrence of the individual units but not their chemical or structural identity.  $X$  can with preference be radicals which, for example, represent poly(meth)acrylates but which do not inherently have a block structure. Also included here are homopolymers of the components A or B.

In one procedure which is advantageous in the sense of the invention, macromonomers A1 used comprise hydrogenated ethylene/propylene macromonomers and/or hydrogenated ethylene/butylene macromonomers which possess a glass transition temperature of not more than  $0^\circ C$  and carry an acrylate or methacrylate end group.

One very preferred example used is Kraion L-1253<sup>TM</sup> (Shell AG). Kraion Liquid L-1253<sup>TM</sup> (Shell AG) is a macromonomer having a molecular weight of 4 000 g/mol, is methacrylate functionalized, and possesses a saturated poly (ethylene/butylene) unit as aliphatic side chain.

In a procedure which is very advantageous in the sense of the invention, the macromonomers used comprise aliphatic acrylates, such as triacontanyl acrylate, and also higher homologs.

In order to obtain good immiscibility of the polymer blocks P(A) and of the polymer blocks P(B) it is of advantage to make these blocks highly different in polarity and so to ensure optimum phase formation. It is therefore advantageous to choose preferably apolar monomers as a further monomers of component A for the synthesis of the polymer blocks P(A).

For improved phase separation it is also possible to copolymerize monomers having a high glass transition temperature for the polymer blocks P(A). Advantageous examples which are used as comonomers for component A1 are vinylaromatics, methyl methacrylates, cyclohexyl methacrylates, and isobornyl methacrylates. Particularly preferred examples are methyl methacrylate and styrene.

As component A it is also possible to use mixtures of the above-described macromonomers with the monomers set out below that are used to form the polymer blocks P(B), provided the mixing proportions are chosen so that the phase separation of the polymer blocks P(A) and P(B) is still ensured.

In an advantageous development of the pressure sensitive adhesive of the invention, component B is composed at least in part of monomers B1 which are chosen from the following groups:

(a) acrylic and methacrylic acid derivatives of the general formula



in which  $R^{H''}=H$  or  $CH_3$  and  $R^{A'}$  represents a linear or branched aliphatic alkyl chain having from 2 to 20, preferably from 4 to 14, in particular from 4 to 9 carbon atoms,

(b) vinyl compounds, especially those which have one or more functional groups capable of crosslinking,

5

component B being composed in particular of from 60 to 100% by weight of compounds from group (a) and from 0 to 40% by weight of compounds from group (b).

In one advantageous variant of the pressure sensitive adhesive of the invention, it is possible for group (a) to use acrylic monomers of the general formula (II) in which the group  $-\text{OR}^{17}$  constitutes or comprises a functional group for crosslinking of the pressure sensitive adhesive.

Preferred examples of group (a) monomers are n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate and their branched isomers, such as 2-ethylhexyl acrylate, for example. Furthermore, the methacrylates corresponding to the abovementioned acrylates are among preferred examples of the group (a) monomers. Compounds which lend themselves outstandingly to use as group (a) monomers are, additionally, isobutyl acrylate, isooctyl acrylate, and isobornyl acrylate.

Vinyl compound group (b) monomers here are all monomers containing a vinylogous double bond capable of polymerization, especially those in which this double bond is activated for polymerization by functional groups. In this sense it is also possible to classify (meth)acrylates within the group of the vinyl monomers. In respect of group (b) it is preferred to use monomers which lower the glass transition temperature of the polymer block P(B), alone or in combination with other monomers, especially those from groups (a) or (b), to below 20° C.

In one very advantageous embodiment of the invention, at least one of the monomers of component B, especially at least one of the group (b) monomers, is chosen such that it contains one or more functional groups which can be used for a crosslinking reaction of the block copolymer, especially for a thermal or radiation-chemical crosslinking, and, very particularly, for a crosslinking which is induced and/or assisted by UV radiation or by irradiation with electron beams.

With particular advantage, these can be (meth)acrylic derivatives containing unsaturated alkyl radicals in the radical  $\text{R}^{17}$ , of the general formula



in which  $\text{R}^{17}=\text{H}$  or  $\text{CH}_3$ . Preferred for  $\text{R}^{17}$  are alkyl radicals having from 3 to 14 carbon atoms which contain at least one C-C double bond. For acrylates modified with double bonds, allyl acrylate and acrylated cinnamates are particularly advantageous.

Additionally here and with great preference it is also possible to use acrylic monomers of the general formula (III) in which the group  $-\text{OR}^{17}$  represents another functional group for crosslinking of the adhesive or comprises one or more further and/or different functional groups for crosslinking of the adhesive.

Moreover, it is also possible, very advantageously, to use as group (b) monomers vinyl compounds having further double bonds which do not react during the (radical) polymerization. Particularly preferred examples are isoprene and butadiene.

Preferred examples of group (b) monomers further include vinyl acetate, acrylamides, photoinitiators functionalized with at least one double bond, tetrahydrofuryl acrylate, hydroxy-functionalized (meth)acrylates, carboxyl-functionalized (meth)acrylates, amine- or amide-functionalized (meth)acrylates, and also vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, vinyl compounds containing aromatic ring systems and heterocyclic systems

6

in  $\alpha$  position, especially vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

As group (b) monomers it is also possible to use, with advantage, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl ethacrylate, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, and glycidyl methacrylate.

In another very advantageous embodiment of the inventive pressure sensitive adhesive, functional groups capable of crosslinking are introduced which are capable of a crosslinking reaction under the effect of thermal energy. Greatly preferred in this context are hydroxyl, carboxyl, epoxy, amide, acid isocyanato or amino groups.

For preparing the block copolymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention it is possible in principle to use any polymerization which proceeds in accordance with a controlled-growth radical mechanism, such as, for example, GTRP (group-transfer radical polymerization), ATRP (atom-transfer radical polymerization), nitroxide/TEMPO controlled polymerization or, very preferably, the RAFT process (rapid addition fragmentation chain transfer) or a modified RAFT process.

Alternatively, the polymers may also be prepared by a living anionic polymerization, sequentially or using a difunctional initiator. A prerequisite for this is that the monomers used do not include any compounds which might interrupt or terminate the anionic polymerization.

The polymerization can be conducted in the presence of an organic solvent or in the presence of water, or in mixtures of organic solvents and/or water, or else without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. Depending on conversion, temperature, and method, the polymerization time is between 6 and 72 hours.

In the case of solution polymerization, the solvents used are preferably esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane or n-heptane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), aromatic solvents (such as toluene or xylene), special boiling point spirit, or mixtures of these solvents. For polymerization of the very apolar macromonomers it is very preferable to use for polymer block P(A) apolar solvents, such as aliphatic hydrocarbons or special boiling point spirits. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. Polymerization initiators used are customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Initiator mixtures are also outstandingly suitable.

If the polymers are prepared by TEMPO- or nitroxide-controlled controlled-growth radical polymerization, then for the purpose of radical stabilization, nitroxides of type (IVa) or (IVb) are used:



7

-continued



(IVb)

in which  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ , and  $R_8$  independently of one another denote the following compounds or atoms:

- i) halides, such as chlorine, bromine or iodine
- ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having from 1 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated, and aromatic,
- iii) esters  $-\text{COOR}_9$ , alkoxides  $-\text{OR}_{10}$  and/or phosphonates  $-\text{PO}(\text{OR}_{11})_2$ , in which  $R_9$ ,  $R_{10}$  and  $R_{11}$  are radicals from group ii).

The compounds (IVa) or (IVb) may also be attached to polymer chains of any kind and can therefore be used for constructing the block copolymers, as macroradicals or macroregulators.

As controlled regulators for the polymerization it is more preferred to use compounds of the following types:

2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL),  
3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-  
PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxylimino-  
PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-  
PROXYL, 3-1-butyl-PROXYL, 3,4-di-1-butyl-  
PROXYL

2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO),  
4-benzoyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-  
TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO,  
4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetracyl-1-  
piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-  
piperidinyloxy

N-tert-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

N-tert-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide

N-tert-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl  
nitroxide

N-tert-butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl  
nitroxide

N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-  
methyl ethyl nitroxide

di-1-butyl nitroxide

diphenyl nitroxide

t-butyl t-amyl nitroxide.

As a further controlled polymerization method, use may be made of atom transfer radical polymerization (ATRP), in which preferably monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides are used as initiators and the halide(s) is (are) abstracted using complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Cu, Ag or Au [EP 0 824 111 A1; EP 0 826 698 A1; EP 0 824 110 A1; EP 0 841 346 A1; EP 0 850 957 A1]. The various possibilities of ATRP are described further in the documents U.S. Pat. Nos. 5,945,491 A, 5,854,364 A, and 5,789,487 A.

The block copolymer can also be prepared by anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, or else aromatic hydrocarbons, for example.

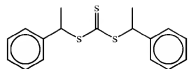
The living polymer is generally represented by the structure P(B)-M, in which M is a metal from Group I of the Periodic Table, such as lithium, sodium or potassium, for

8

example. The molecular weight of the polymer is determined by the ratio of initiator to monomer. In order to construct the block structure, the monomers for block P(A) are added, after which the monomer(s) for block P(B) is (are) added in order to prepare the polymer block P(B)-P(A)-P(B). Alternatively, P(B)-P(A)-M can be coupled by a suitable difunctional compound. In this way, star block copolymers  $[\text{P(B)-P(A)}]_n\text{X}$  are also obtainable. Examples of suitable polymerization initiators include n-propyllithium, n-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium and octyllithium, without wishing this enumeration to constitute any unnecessary restriction.

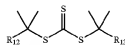
Furthermore, it is also possible to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane. Coinitiators can also be used. Examples of suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds. This technique is also known as ligated anionic polymerization.

As a very preferred variant for the preparation a modified RAFT process (reversible addition-fragmentation chain transfer) is carried out. The RAFT process is described in detail in the documents WO 98/01478 A1 and WO 99/31144 A1, although the reaction regime described could not be used to prepare any materials suitable for pressure sensitive adhesives. Suitable with particular advantage for preparing the block copolymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention are trithiocarbonates [Macromolecules 2000, 33, 243-245], in which case, in a first step, monomers for the end blocks are polymerized and, in a second step, the middle block is polymerized. Following the polymerization of the end blocks, the reaction can be terminated and reinitiated. As a result of repeated initiation the conversion achieved—in contrast to the original RAFT process—is good, so that the block copolymers prepared can also be used as acrylic pressure sensitive adhesives. It is also possible to carry out polymerization sequentially without interrupting the reaction. In one very advantageous variant, the trithiocarbonate (V) is used for the polymerization, particularly of acrylates:

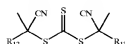


(V)

More suitable for the polymerization of methacrylates are trithiocarbonates of types (VI) and (VII)



(VI)



(VII)

in which  $R_{12}$  and  $R_{13}$  can be identical or different and comprise H, methyl, halides such as chlorine, bromine or iodine, for example, linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having 2 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated or aromatic, esters  $-\text{COOR}$ , alkoxides  $-\text{OR}$  and heterocycles having up to 20 carbon atoms.

The block copolymer used for the pressure sensitive adhesives of the invention is processed further conventionally from solution or from the melt. For processing from the melt, the block copolymer is removed from the solvent in a concentrative extruder under reduced pressure, in which case it is possible, for example, to use single-screw or twin-screw extruders. Twin-screw extruders can with advantage be operated in corotating or counterrotating mode.

For the inventive pressure sensitive adhesive it is of advantage if the block copolymers have an average molecular weight  $M_n$  (numerical average) of between 5 000 and 600 000 g/mol, in particular between 80 000 and 450 000 g/mol.

The fraction of the polymer blocks P(B) is preferably between 10 and 60% by weight, in particular between 50 and 40% by weight, of the overall block copolymer.

For its advantageous further development, up to 50% by weight, in particular from 20 to 40% by weight, of resins are added to the pressure sensitive adhesive of the invention. Examples of resins that can be used include terpene resins, terpene-phenolic resins,  $C_3$  and  $C_5$  hydrocarbon resins, pine resins, indene resins, and rosins, alone or in combination with one another. In principle, though, it is possible to use any resins which are soluble in the corresponding polymer; in particular, mention may be made of all aliphatic, aromatic and alkylaromatic hydrocarbon resins, hydrocarbon resins based on pure monomers, hydrogenated hydrocarbon resins, functional hydrocarbon resins, and natural resins.

For a very preferred development, highly apolar hydrogenated or partly hydrogenated hydrocarbon resins are admixed to the block copolymer, and take up residence preferentially in the P(A) domains. As a commercially available resin, mention may be made here of Regalite R 91<sup>TM</sup> from Hercules.

Independently of the admixture of resin, it may further be advantageous to add further additives, particularly compounding agents, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, expandants, accelerators and/or fillers (for example, carbon black,  $TiO_2$ ), solid or hollow beads of glass or other materials, nucleators).

Additionally and optionally, crosslinkers are added to the block copolymer. Suitable crosslinkers include, for example, metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines or polyfunctional alcohols. It is also possible to use polyfunctional acrylates with advantage as crosslinkers for actinic radiation.

Alternatively, UV photoinitiators are added to the block copolymers. Useful photoinitiators whose use is very favorable include benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted acetophenones, such as 2,2-dimethoxyacetophenone (available as Irgacure 651 from Ciba Geigy), 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethaneone, dimethoxyhydroxyacetophenone, for example, substituted alpha-ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxypropionophenone, for example, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, for example, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl)oxime, for example. Additionally, polymers used for the pressure sensitive adhesives of the invention can be UV-crosslinked directly, without adding UV photoinitiators, if photoinitiators have been copolymerized in the polymer. In general, coinitiators or accelerators assist the crosslinking. It is possible to use all UV-crosslinking-accelerating substances which are known to the skilled worker.

A further development which makes the process for preparing the pressure sensitive adhesives of the invention

particularly advantageous for the preparation of, for example, adhesive tapes is distinguished by the further processing of the blended pressure sensitive adhesive from solution or the melt and by its application in particular to a backing.

Usable backing materials for adhesive tapes, for example, include those materials which are customary and familiar to the skilled worker, such as films (polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), webs, foams, wovens and scrimmed films, and also release paper (glassine, HDPE, LDPE). This list is not intended to be conclusive.

In the case of crosslinking of the pressure sensitive adhesive, said adhesive is treated preferably with actinic radiation. Crosslinking of the hotmelt pressure sensitive adhesives of the invention takes place by brief UV exposure in the range from 200 to 400 nm using commercial high or medium pressure mercury lamps with an output of, for example, from 80 to 200 W/cm<sup>2</sup>, or by means of thermal crosslinking within a temperature range between 70 and 140° C., or by means of ionizing radiation, such as by electron beam curing, for example. For UV crosslinking it may be appropriate to adapt the lamp output to the belt speed or, in the case of slow travel, to partially shade off the belt in order to reduce its heat exposure. The exposure time depends on the model and output of the radiation sources in question.

The invention further provides for the use of a pressure sensitive adhesive as described above for an adhesive tape provided on one or both sides with the pressure sensitive adhesive, particularly for an adhesive tape for bonds to apolar surfaces, said adhesive tape being produced preferably by applying the pressure sensitive adhesive from the melt to a backing.

Finally, the invention also embraces a process for preparing a pressure sensitive adhesive as set out hereinabove, in which the block copolymer is prepared by a thioester- or thiocarbonate-controlled radical polymerization.

## EXAMPLES

The purpose of the examples below is to illustrate the invention, without wishing to subject it to any unnecessary restriction.

### Commercially Available Chemicals Employed

| Substance    | Manufacturer | Chemical composition                                                                                           |
|--------------|--------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| V530 67      | DuPont       | 2,2'-azobis(2-ethylpropanitrile)                                                                               |
| Regalite R91 | Hercules     | fully hydrogenated hydrocarbon resin,<br>$M_n = 500$ g/mol, polydispersity = 1.4<br>Softening range: 85–91° C. |

## Test Methods

### Shear Strength (Test TA)

A strip of adhesive tape 13 mm wide was applied to a smooth, cleaned steel surface. The area of application measured 20 mm×13 mm (length×width). Subsequently, at room temperature, a 1 kg weight was fastened to the adhesive tape, and the time until the weight fell off was recorded.

The shear adhesion times recorded are each recorded in minutes and correspond to the average of three measurements.

### 180° Bond Strength Test (Test TB1 TB2)

A strip 20 mm wide of an acrylic pressure sensitive adhesive applied to a polyester layer was applied in turn to

## 11

PE (TB1) or PP (TB2) plates. The pressure sensitive adhesive strip was pressed down twice onto the substrate using a 2 kg weight. The adhesive tape was then immediately removed from the substrate at an angle of 180° and a speed of 300 mm/min. All of the measurements were conducted at room temperature under controlled-climate conditions.

The results are reported in N/cm and are averaged from three measurements.

## Gel Permeation Chromatography

The determination of the average molecular weight  $M_n$  (number average molecular weight) and  $M_w$  (weight average molecular weight) has been realized by gel permeation chromatography (size exclusion chromatography).

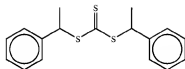
eluent: THF/0.1 Vol. % Trifluoroacetic acid  
 precolumn: PSS—SDV, 5 $\mu$ , ID 8.0 mm $\times$ 50 mm  
 column: PSS—SDV, 5 $\mu$  linear one, 10 $\mu$ , 10 $\mu$ , and 10 $\mu$  each with ID 8.0 mm $\times$ 300 mm  
 pump: TSP P 100  
 flux: 1.0 ml/min  
 concentration of the probe: 4 g/l  
 injection system: TSPAS 3000; volume of injected probe 100  $\mu$ l  
 temperature: 25° C.  
 detector: Shodex RI 71  
 internal standard: toluene

## Differential Scanning Colorimetry (DSC)

Softening temperatures are given as results from dynamic methods, such as differential scanning calorimetry, at room temperature.

Preparation of the Trithiocarbonate:

As a regulator, the following trithiocarbonate (IV) was prepared in accordance with Macromolecules 2000, 33, 243-245 and Synth. Commun. 1988, 18, 1531-1536.



## Polymerization Procedure

## Example 1

A 1 000 ml polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflow condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 400 g of triacetyl acrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67™ (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 330 g of butyl acrylate, 20 g of acrylic acid, 50 g of methyl acrylate, 100 g of acetone and

## 12

200 g of special boiling point spirit. After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.12 g of Vazo 67™; after 4 hours, the mixture was diluted with 200 g of special boiling point spirit and 50 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 20 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23  $\mu$ m thick, at an application rate of 50 g/m<sup>2</sup> from a slot die, then irradiated with electrons at 50 kGy and at acceleration voltage of 200 kV (EB unit from Crosslinking). The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

## Example 2

The procedure of example 1 was repeated. The acrylic block copolymer was blended with parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. After coating from the melt, testing was carried out in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

## Example 3

A 1 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflow condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 360 g of triacetyl acrylate, 40 g of isobornyl methacrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67™ (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 635 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of acrylic acid, 100 g of N-tert-butylacrylamide, 15 g of maleic anhydride, 10 g of Ebecryl P36, 150 g of acetone and 300 g of special boiling point spirit.

After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.20 g of Vazo 67™ (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.20 g of Vazo 67™; after 3 hours, the mixture was diluted with 300 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, after 6 hours it was diluted with 200 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 20 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23  $\mu$ m

## 13

thick, at an application rate of 50 g/m<sup>2</sup> from a slot die. The specimens produced were irradiated in 6 passes through a UV unit from Eltosh, equipped with a medium pressure mercury lamp, at a belt speed of 20 m/min. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

## Example 4

The procedure of example 3 was repeated. The acrylic block copolymer was blended with 30 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. After coating from the melt, testing was carried out in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

## Example 5

A 1 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 400 g of triacetylacrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67™ (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 635 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of acrylic acid, 100 g of N-tert-butylacrylamide, 15 g of maleic anhydride, 10 g of benzoic anhydride, 150 g of acetone and 300 g of special boiling point spirit.

After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.20 g of Vazo 67™ (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.20 g of Vazo 67™; after 3 hours, the mixture was diluted with 300 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, after 6 hours it was diluted with 200 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 40% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and then blended with 30 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction. The acrylic block copolymer was freed from the solvent mixture in a vacuum drying cabinet and then coated from the melt onto a Saran-primed PET backing, 23 μm thick, at an application rate of 50 g/m<sup>2</sup> from a slot die. The specimens produced were irradiated in 6 passes through a UV unit from Eltosh, equipped with a medium pressure mercury lamp, at a belt speed of 20 m/min. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

## Example 6

A 1 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 400 g of triacetylacrylate, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 0.12 g of Vazo 67™ (from DuPont), 15 g of acetone and 2.00 g of the trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the mixture was heated to 75° C. and polymerization was carried out with stirring for 4 hours. Reinitiation was then carried out with 0.12 g of Vazo 67™ (DuPont). After 48 hours the polymerization was terminated and the batch was cooled to RT for isolation.

## 14

The polymer was then transferred to a 4 L polymerization reactor for conventional radical polymerizations and the polymer was diluted with 300 g of n-butyl acrylate, 300 g of 2-ethylhexyl acrylate, 40 g of acrylic acid, 100 g of methyl acrylate, 15 g of maleic anhydride, 85 g of ethyl acetate, 150 g of acetone and 300 g of special boiling point spirit 60/95.

After nitrogen gas had been passed through for 20 minutes and the reactor degassed twice, it was heated to 80° C. with stirring. At a product temperature of 60° C., 0.20 g of Vazo 67™ (DuPont) were added. After 2 hours, reinitiation was carried out with 0.20 g of Vazo 67™; after 3 hours, the mixture was diluted with 300 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, after 6 hours it was diluted with 200 g of special boiling point spirit 60/95 and 100 g of acetone, and reinitiated with 0.2 g of Vazo 67™, and after 24 hours the polymerization was terminated.

For isolation, the batch was cooled to RT, the block copolymer was diluted to 35% with acetone/special boiling point spirit (1:2) and, blended with 0.3 part by weight of aluminum acetylacetonate, based on the polymer, then blended with 20 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction, and then coated onto a Saran-primed, 23 μm thick PET backing using a coating bar with a conventional doctor blade. The product was then dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The application rate to the backing material thereafter was 50 g/m<sup>2</sup>. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

## Example 7

A 4 000 mL polymerization reactor equipped with a heating bath, a reflux condenser, a nitrogen inlet tube and an anchor stirrer was charged with 850 g of 2-ethylhexyl acrylate, 850 g of n-butyl acrylate, 50 g of acrylic acid, 50 g of N-tert-butylacrylamide, 133 g of special boiling point spirit 60/95, 500 g of acetone and 10 g of trithiocarbonate (IV). The reactor was degassed three times and then the polymerization was carried out under nitrogen. For initiation, the reaction mixture was heated to 70° C. and 0.80 g of Vazo 67™ (DuPont) was added. After a polymerization time of 2 hours, reinitiation was carried out using 0.80 g of Vazo 67™ (DuPont). After 5 and 10 hours, the batch was diluted in each case with 600 g of acetone/special boiling point spirit (4:1). After a reaction time of 48 hours, 200 g of triacetylacrylate and 133 g of special boiling point spirit 60/95 were added and reinitiation was carried out using 0.4 g of Vazo 67™ (DuPont). After a further 12-hour reaction period, reinitiation was again carried out with 0.4 g of Vazo 67™ (DuPont) and, after 48 hours of reaction, the polymerization was terminated and the product was cooled to room temperature.

The block copolymer was diluted to 30% with special boiling point spirit, blended with 0.3 part by weight of aluminum acetylacetonate, based on the polymer, and blended with 15 parts by weight of Regalite R91™ (Hercules), based on the polymer fraction, and then coated onto a Saran-primed, 23 μm thick PET backing using a coating bar with a conventional doctor blade. It was subsequently dried in a drying oven at 120° C. for 10 minutes. The application rate to the backing material thereafter was 50 g/m<sup>2</sup>. The product was then tested in accordance with methods TA, TB1 and TB2.

## Results

The table below lists the technical properties of the adhesives prepared in examples 1 to 7.

| Example | SAT R1/TA | BS to PE/TB1 | BS to PP/TB2 |
|---------|-----------|--------------|--------------|
| 1       | 582       | 6.2          | 7.0          |
| 2       | 470       | 6.6          | 7.8          |
| 3       | 466       | 6.1          | 6.9          |
| 4       | 398       | 6.0          | 7.2          |
| 5       | 502       | 6.1          | 7.0          |
| 6       | 607       | 5.1          | 5.4          |
| 7       | 1254      | 5.2          | 6.2          |

SAT: shear adhesion time in minutes  
BS: bond strength in N/cm

Examples 1 and 2 demonstrate that high bond strengths to apolar surfaces can be realized using the inventive acrylic pressure sensitive adhesives containing Regalite R91™. The adhesives were applied as hotmelts (from the melt) and crosslinked using electron beams. Examples 3 and 4 were likewise applied from the melt but were crosslinked using UV light. Here again, somewhat higher bond strengths to PE and PP were obtained with 30% Regalite R91™. Example 5 possesses a somewhat different comonomer composition, but was likewise blended with 20% Regalite R91™, coated from the melt and crosslinked using UV light. Example 6, on the other hand, was applied from solution and crosslinked thermally with an aluminum chelate. Here again, bond strengths of 6 N/cm to PE and PP were realized with 20% Regalite R91™. Example 7 possesses a relatively small aliphatic fraction and an inversely constructed block structure P(B)-P(A)-P(B). This polymer as well was coated from solution and crosslinked thermally with aluminum chelate.

All of the pressure sensitive adhesives prepared are very clear and transparent, despite the fact that Regalite R91™ is a highly apolar resin and is not normally compatible with polyacrylates.

We claim:

1. A pressure sensitive adhesive based on block copolymers, said block copolymers having at least one unit composed of a series of three alternating polymer blocks, each of which blocks are selected from the group consisting of P(A) and P(B), wherein

P(A) represents a homopolymer or copolymer block formed from a component A which itself comprises at least one monomer A1,

said at least one monomer A1 being an acrylated macromonomer of general formula



in which R'=H or CH<sub>3</sub> and R<sup>a</sup> is an aliphatic linear, branched or cyclic, unsubstituted or substituted, saturated or unsaturated, alkyl radical having more than 30 carbon atoms, and the average molecular weight M<sub>n</sub> of said at least one macromonomer being between 492 g/mol and 30 000 g/mol,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block formed from a monomeric component B which itself comprises at least one monomer B1, the polymer block P(B) having a softening temperature of from -80° C. to +20° C., and

the polymer blocks P(A) being immiscible with the polymer blocks P(B).

2. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein monomer A1 is selected from the group consisting of hydrogenated ethylene/propylene macromonomers and hydrogenated ethylene/butylene macromonomers which possess a softening temperature of not more than 0° C. and have an acrylate or methacrylate end group.

3. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein component B is composed of at least in part of monomers B1 selected from the following groups:

(a) acrylic and methacrylic acid derivatives of the general formula



in which R'''=H or CH<sub>3</sub> and R<sup>b</sup> represents a linear or branched aliphatic alkyl chain having from 2 to 20 carbon atoms,

(b) vinyl compounds,

component B being composed of from 60 to 100% by weight of compounds from group (a) and from 0 to 40% by weight of compounds from group (b).

4. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein at least one of the monomers of component B contains one or more functional groups through which the block copolymer is crosslinkable.

5. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the polymer blocks P(B) of component B form a two-phase domain structure with the copolymer blocks P(A) of component A.

6. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the block copolymers have an average molecular weight (number average) of between 5 000 and 600 000 g/mol.

7. The pressure sensitive adhesive of claim 1, wherein the polymer blocks P(B) comprise between 10 and 60% by weight of the overall block copolymer.

8. The pressure sensitive adhesive as of claim 1, comprising

up to 50% by weight of resins, and/or additives selected from the group consisting of crosslinkers, aging inhibitors, light stabilizers, ozone protectants, fatty acids, plasticizers, nucleators, expandants, accelerators and fillers.

9. An adhesive tape comprising the pressure sensitive adhesive of claim 1.

10. A process for preparing the pressure sensitive adhesive of claim 1, which comprises preparing the block copolymer by means of a thioester- or trithiocarbonate-controlled radical polymerization.

11. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein said linear or branched aliphatic alkyl chain has from 4 to 14 carbon atoms.

12. The pressure sensitive adhesive of claim 11, wherein said linear or branched aliphatic alkyl chain has from 4 to 9 carbon atoms.

13. The pressure sensitive adhesive of claim 3, wherein said vinyl groups comprise one or more functional groups capable of crosslinking.

14. The pressure sensitive adhesive of claim 4, wherein said at least one of the monomers of component B is a monomer of group (b) and said block copolymer is crosslinkable by thermal or radiation-chemical crosslinking.

15. The pressure sensitive adhesive of claim 14, wherein said block copolymer is crosslinkable by UV radiation or electron-beam radiation.

16. The pressure sensitive adhesive of claim 6, wherein said molecular weight is between 80,000 and 450,000 g/mol.

17. The pressure sensitive adhesive of claim 7, wherein said polymer blocks P(B) comprise between 15-40% by weight of the overall block copolymer.

18. The pressure sensitive adhesive of claim 8, wherein said weight percent is from 20 to 40%.

19. A method of bonding an adhesive tape to an apolar surface, which comprises bonding said apolar surface with the adhesive tape of claim 9.

\* \* \* \* \*